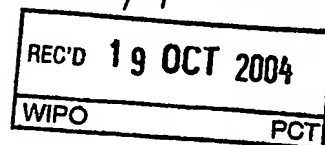


( 1 9 . 1 0 . 0 4 )



1804/3392



# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

# CONFIRMATION

du / of FAX

(date) 23 OCT. 2003



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

23 OCT. 2003

## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 6 W / 030103

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> INPI PARIS F <b>LIEU</b> 03 12428 <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> 23 OCT. 2003 <b>PAR L'INPI</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> D2 PAT 1323 FR MFR/bm			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
<i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Utilisation de polymères de structure "peigne" en billes et compositions ainsi obtenues.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SNF	
Prénoms		SA	
Forme juridique		3 1 2 3 2 7 7 3 7	
N° SIREN		2 4 1 L	
Code APE-NAF		41, rue Jean Huss	
Domicile ou siège	Rue	42 000 SAINT-ETIENNE	
	Code postal et ville	FRANCE	
	Pays	FR	
Nationalité		N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° 0 825 83 85 87

010 110/004

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

00 540 04 / 070103

## REMISE DES PIÈCES

DATE 23 OCT 2003  
LIEU 75 INPI PARIS F

N° D'ENREGISTREMENT 0312428  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE  
PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier  
(facultatif) D2 PAT 1323 FR MFR/bm

### 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Michel RICHEBOURG  
CABINET MICHEL RICHEBOURG  
Le Clos du Golf  
69, rue Saint-Simon  
42000 SAINT-ETIENNE

## Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

## 2 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen Demande de brevet initiale

☐

N°

Date

## 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Utilisation de polymères de structure "peigne" en billes et compositions ainsi obtenues.

### 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

## 5 DEMANDEUR

☒

Nom  
ou dénomination sociale

SNF

Prénoms

Forme juridique

SA

N° SIREN

3 1 2 3 2 7 7 3 7

Code APE-NAF

2 4 1 L

Domicile  
ou  
siège

Rue

41, rue Jean Huss

Code postal et ville

4 2 0 0 0 SAINT-ETIENNE

Pays

FRANCE

Nationalité

FR

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		23 OCT 2003 INPI PARIS F 03 12428
08 540 W / 210502		
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		RICHEBOURG
Prénom		Michel
Cabinet ou Société		Cabinet Michel RICHEBOURG
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		CPI 94-0216
Adresse	Rue	Le Clos du Golf 69, rue Saint-Simon
	Code postal et ville	42 10 10 0 SAINT-ETIENNE
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		04 77 43 37 10
N° de télécopie (facultatif)		04 77 73 37 19
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR(S)</b>		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», Indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Michel RICHEBOURG CPI 94-0216		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## **Utilisation de polymères de structure " peigne " en billes et compositions ainsi obtenues.**

La présente invention concerne le secteur technique des polymères de structure " peigne " utilisés comme plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres, utilisés également comme dispersants de charges organiques et/ou minérales, comme, par exemple et de façon non limitative, dans des compositions  
5 telles que des peintures, des enduits, les compositions détergentes, adoucissantes ou cosmétiques, etc....  
10

Un polymère " peigne " est caractérisé par l'homme de métier lorsque sa structure, similaire à celle d'un peigne, comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales qui peuvent être de nature  
15 différente et de longueur variable (hydrophiles et/ou hydrophobes, de type éthylène oxyde, propylène oxyde, alkyle, etc..., avec des longueurs de 2 à 500 motifs et de préférence de 5 à 200 motifs dans le cas d'une chaîne pendante de type poly éthylène oxyde, ou une longueur équivalente avec  
20 un autre motif).

### **L'ART ANTERIEUR**

De nombreuses recherches sont menées pour mettre au point de nouveaux dispersants qui permettraient d'améliorer les caractéristiques rhéologiques de compositions à base de charges minérales ou organiques.  
25

Ceci est tout particulièrement vrai dans le cas de la fabrication de béton qui nécessite d'avoir un caractère fluide conditionnant sa facilité de mise en œuvre, ou une réduction de sa teneur en eau pour améliorer les propriétés  
30 physiques du béton durci, ainsi qu'une conservation prolongée de la fluidité initiale du béton.

## Utilisation de polymères de structure " peigne " en billes et compositions ainsi obtenues.

La présente invention concerne le secteur technique des polymères de structure " peigne " utilisés comme plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres, utilisés également comme dispersants de charges organiques et/ou minérales, comme, par exemple et de façon non limitative, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions détergentes, adoucissantes ou cosmétiques, etc....

Un polymère " peigne " est caractérisé par l'homme de métier lorsque sa structure, similaire à celle d'un peigne, comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales qui peuvent être de nature différente et de longueur variable (hydrophiles et/ou hydrophobes, de type éthylène oxyde, propylène oxyde, alkyle, etc..., avec des longueurs de 2 à 500 motifs et de préférence de 5 à 200 motifs dans le cas d'une chaîne pendante de type poly éthylène oxyde, ou une longueur équivalente avec un autre motif).

### L'ART ANTERIEUR

De nombreuses recherches sont menées pour mettre au point de nouveaux dispersants qui permettraient d'améliorer les caractéristiques rhéologiques de compositions à base de charges minérales ou organiques.

Ceci est tout particulièrement vrai dans le cas de la fabrication de béton qui nécessite d'avoir un caractère fluide conditionnant sa facilité de mise en œuvre, ou une réduction de sa teneur en eau pour améliorer les propriétés physiques du béton durci, ainsi qu'une conservation prolongée de la fluidité initiale du béton.

Le béton est aujourd'hui le matériau de construction par excellence. Le béton standard comprend quatre grandes catégories de constituants. Il s'agit :

- d'une charge minérale qui agit comme liant hydraulique
- 5 - de sable, de granulats,
- d'eau
- et des adjuvants éventuels

10 Pour obtenir les propriétés rhéologiques recherchées, on utilise des polymères dispersants appelés plastifiants, superplastifiants ou agents réducteurs d'eau.

Les plastifiants et superplastifiants peuvent être de différentes natures. On citera, par exemple, des composés tels que des condensats de type  
15 polynaphtalène sulfonate ou mélamine sulfonate, ainsi que certains polymères acryliques, méthacryliques, maléiques, allyliques, vinyliques ou autres comportant une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales pouvant être de nature et longueur différentes.

Ces chaînes latérales peuvent être de nature hydrophile telles les  
20 polyéthylène oxydes, ou de nature hydrophobe telles les chaînes alkyles.

Cette dernière catégorie de polymères est connue sous l'appellation de polymères " peignes ".

Ils sont, par exemple, décrits dans les brevets JP Sho 58-74552 et EP 0,056,627.

25

Sous leur forme standard de référence, les (co)polymères par exemple (meth) acryliques ayant une structure peigne sont généralement commercialisés en solution aqueuse avec teneur en matière active variable, de 15 à 60 %.

30

Des formes solides sont également proposées sur le marché. Elles sont obtenues entre autres par des procédés consistant à isoler la matière active de la solution précédemment citée.

Le béton est aujourd'hui le matériau de construction par excellence. Le béton standard comprend quatre grandes catégories de constituants. Il s'agit :

- d'une charge minérale qui agit comme liant hydraulique
- 5 - de sable, de granulats,
- d'eau
- et des adjuvants éventuels

10 Pour obtenir les propriétés rhéologiques recherchées, on utilise des polymères dispersants appelés plastifiants, superplastifiants ou agents réducteurs d'eau.

Les plastifiants et superplastifiants peuvent être de différentes natures. On citera, par exemple, des composés tels que des condensats de type  
15 polynaphtalène sulfonate ou mélamine sulfonate, ainsi que certains polymères acryliques, méthacryliques, maléiques, allyliques, vinyliques ou autres comportant une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales pouvant être de nature et longueur différentes.

Ces chaînes latérales peuvent être de nature hydrophile telles les  
20 polyéthylène oxydes, ou de nature hydrophobe telles les chaînes alkyles. Cette dernière catégorie de polymères est connue sous l'appellation de polymères " peignes ".

Ils sont, par exemple, décrits dans les brevets JP Sho 58-74552 et EP 0,056,627.

25 Sous leur forme standard de référence, les (co)polymères par exemple (meth) acryliques ayant une structure peigne sont généralement commercialisés en solution aqueuse avec teneur en matière active variable, de 15 à 60 %.

30 Des formes solides sont également proposées sur le marché. Elles sont obtenues entre autres par des procédés consistant à isoler la matière active de la solution précédemment citée.

La principale technique alors utilisée est celle du " spray-drying " ou séchage par atomisation ou pulvérisation qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes dans un courant gazeux chaud, pendant une durée contrôlée.

5

D'autres voies d'obtention de superplastifiants en poudre sont également possibles. On citera par exemple la polymérisation par voie anhydre ou en masse et la précipitation dans un milieu non solvant (tel que l'acétone, le méthanol et autres solvants polaires).

10 Toutefois, de tels procédés sont peu viables industriellement.

Ces polymères de structure peigne présentent des propriétés intéressantes pour ce qui est de la dispersion de charges dans un milieu donné. Ils permettent, en particulier, de stabiliser les dispersions grâce entre autres à une répulsion stérique des particules entre elles.

15

Cependant, sous leurs formes commerciales actuelles, liquides ou poudres, ces polymères présentent un certain nombre d'inconvénients importants tels que ceux listés ci-après.

20

Pour les dispersants peigne sous forme liquide :

- concentration relativement faible : coûts élevés de stockage et transport d'eau
- 25 - état non adapté pour des mélanges à sec.

Pour les dispersants peigne sous forme solide actuellement sur le marché et obtenus par les techniques référencées précédemment :

- 30 - faible densité : d'où une faible efficacité du conditionnement et des coûts de stockage et transport élevés
- écoulement difficile, problèmes de mottage
- présence de particules très fines au caractère pulvérulent ce qui entraîne des difficultés pour les manipuler avec un risque élevé
- 35 d'inflammation des poussières

La principale technique alors utilisée est celle du " spray-drying " ou séchage par atomisation ou pulvérisation qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes dans un courant gazeux chaud, pendant une durée contrôlée.

5

D'autres voies d'obtention de superplastifiants en poudre sont également possibles. On citera par exemple la polymérisation par voie anhydre ou en masse et la précipitation dans un milieu non solvant (tel que l'acétone, le méthanol et autres solvants polaires).

10 Toutefois, de tels procédés sont peu viables industriellement.

Ces polymères de structure peigne présentent des propriétés intéressantes pour ce qui est de la dispersion de charges dans un milieu donné. Ils 15 permettent, en particulier, de stabiliser les dispersions grâce entre autres à une répulsion stérique des particules entre elles.

Cependant, sous leurs formes commerciales actuelles, liquides ou poudres, ces polymères présentent un certain nombre d'inconvénients importants tels 20 que ceux listés ci-après.

Pour les dispersants peigne sous forme liquide :

- concentration relativement faible : coûts élevés de stockage et transport d'eau
- 25 - état non adapté pour des mélanges à sec.

Pour les dispersants peigne sous forme solide actuellement sur le marché et obtenus par les techniques référencées précédemment :

- 30 - faible densité : d'où une faible efficacité du conditionnement et des coûts de stockage et transport élevés
- écoulement difficile, problèmes de mottage
- présence de particules très fines au caractère pulvérulent ce qui entraîne des difficultés pour les manipuler avec un risque élevé
- 35 d'inflammation des poussières

- polymère dégradé lors de l'étape de mise en forme solide (polymères exposés à des conditions trop sévères, en particulier à des températures trop élevées)
- mise en solution trop lente.

5

Il existe donc un besoin reconnu pour des dispersants de structure peigne ne présentant plus ces inconvénients, ou à un degré bien moindre. A ce jour, aucune solution n'existe malgré l'importance des inconvénients et les recherches effectuées pour y remédier.

10

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

15 Selon l'invention, il a été trouvé de manière surprenante que l'obtention d'un polymère de structure " peigne " sous forme de billes ou " beads " donnait au polymère un niveau de performances significativement supérieur par rapport aux formes solides commerciales pré-existantes, justifiant ainsi ses intérêts, technique et commercial.

20 Les (co)polymères selon l'invention sont donc des produits tels que décrits ci-dessus, mais caractérisés en ce qu'ils sont préparés sous forme de " billes " ou " beads ".

25 Les billes ou " beads " sont des formes bien connues de l'homme de métier spécialiste des (co)polymérisations dans la chimie considérée ici. On rappellera simplement que de manière générale les polymères en billes sont obtenus par des procédés dits en suspension, bien connus de l'homme de métier, qu'il est inutile de préciser ici.

30 Le (co)polymère de l'invention est notamment caractérisé en ce qu'il présente :

- une densité supérieure à 0.5, de préférence supérieure à 0.7, densité supérieure à la densité des superplastifiants sous forme solide
- 35 actuellement proposés sur le marché,

- polymère dégradé lors de l'étape de mise en forme solide (polymères exposés à des conditions trop sévères, en particulier à des températures trop élevées)
- mise en solution trop lente.

5

Il existe donc un besoin reconnu pour des dispersants de structure peigne ne présentant plus ces inconvénients, ou à un degré bien moindre. A ce jour, aucune solution n'existe malgré l'importance des inconvénients et les recherches effectuées pour y remédier.

10

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

15 Selon l'invention, il a été trouvé de manière surprenante que l'obtention d'un polymère de structure " peigne " sous forme de billes ou " beads " donnait au polymère un niveau de performances significativement supérieur par rapport aux formes solides commerciales pré-existantes, justifiant ainsi ses intérêts, technique et commercial.

20 Les (co)polymères selon l'invention sont donc des produits tels que décrits ci-dessus, mais caractérisés en ce qu'ils sont préparés sous forme de " billes " ou " beads ".

25 Les billes ou " beads " sont des formes bien connues de l'homme de métier spécialiste des (co)polymérisations dans la chimie considérée ici. On rappellera simplement que de manière générale les polymères en billes sont obtenus par des procédés dits en suspension, bien connus de l'homme de métier, qu'il est inutile de préciser ici.

30 Le (co)polymère de l'invention est notamment caractérisé en ce qu'il présente :

- une densité supérieure à 0.5, de préférence supérieure à 0.7, densité supérieure à la densité des superplastifiants sous forme solide
- 35 actuellement proposés sur le marché,

- une forme sphérique de "bille" ou "bead" et des caractéristiques physiques telles que : un meilleur écoulement, une meilleure répartition des tailles de particules évitant une teneur élevée en particules très fine, une faible surface spécifique, réduisant la vitesse de reprise en humidité
- 5      ainsi que le mottage,

lui conférant lors de son utilisation comme agent plastifiant, superplastifiant ou dispersant, une nette amélioration globale des conditions d'utilisation comparativement à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques (par exemple poudre fine obtenue par spray-drying), en particulier une disponibilité (efficacité développée en fonction du temps) très rapide du polymère dans le milieu.

10

Cette nouvelle forme physique en billes confère au polymère lors de son utilisation comme agent plastifiant, superplastifiant ou dispersant, une nette amélioration des conditions d'utilisation et/ou des performances comparativement à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques.

15

Rien ne pouvait laisser penser qu'un procédé de polymérisation en suspension conduisant à une forme "billes" permettrait d'obtenir des polymères peignes d'efficacité supérieure aux produits existants sur le marché pour une utilisation en tant que dispersant dans des compositions comprenant des charges organiques et/ou minérales.

20

25

Les principaux Intérêts des polymères de l'invention se retrouvent au niveau :

30      \* de leur procédé de fabrication :

- températures peu élevées atteintes dans l'étape de mise sous forme bille et, de fait, pas de dégradation pendant cette étape
- process permettant une productivité élevée par rapport aux autres procédés "solides" existants

35

\* de leurs caractéristiques physiques :

- une forme sphérique de "bille" ou "bead" et des caractéristiques physiques telles que : un meilleur écoulement, une meilleure répartition des tailles de particules évitant une teneur élevée en particules très fine, une faible surface spécifique, réduisant la vitesse de reprise en humidité ainsi que le mottage,

lui conférant lors de son utilisation comme agent plastifiant, superplastifiant ou dispersant, une nette amélioration globale des conditions d'utilisation comparativement à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques (par exemple poudre fine obtenue par spray-drying), en particulier une disponibilité (efficacité développée en fonction du temps) très rapide du polymère dans le milieu.

Cette nouvelle forme physique en billes confère au polymère lors de son utilisation comme agent plastifiant, superplastifiant ou dispersant, une nette amélioration des conditions d'utilisation et/ou des performances comparativement à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques.

Rien ne pouvait laisser penser qu'un procédé de polymérisation en suspension conduisant à une forme "billes" permettrait d'obtenir des polymères peignes d'efficacité supérieure aux produits existants sur le marché pour une utilisation en tant que dispersant dans des compositions comprenant des charges organiques et/ou minérales.

Les principaux intérêts des polymères de l'invention se retrouvent au niveau :

- \* de leur procédé de fabrication :
  - températures peu élevées atteintes dans l'étape de mise sous forme bille et, de fait, pas de dégradation pendant cette étape
  - process permettant une productivité élevée par rapport aux autres procédés "solides" existants

\* de leurs caractéristiques physiques :

- écoulement amélioré, dosage plus facile, produit free-flowing, prévention des colmatages des tuyaux d'écoulement, de transport ou d'injection grâce à l'écoulement amélioré
- peu de risques d'inflammation (peu de très fines particules)
- 5 - plus forte densité : meilleure optimisation du conditionnement

\* et manière surprenante, au niveau de leur utilisation :

- reprise en humidité plus lente, ce qui réduit les contraintes de stockage
- vitesse de dissolution plus élevée.

10

Les compositions de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent des charges organiques et/ou minérales et au moins un polymère de structure "peigne" sous forme de billes utilisé comme agent  
15 dispersant et/ou stabilisant.

15

L'invention concerne également l'utilisation de polymères de structure "peigne" en tant que plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique,  
20 telles que les bétons, mortiers, laitiers, plâtres.

20

Le nombre des éventuels domaines d'application des polymères de structure "peigne" est littéralement illimité. L'effet dispersant des polymères de structure "peigne" ne se limite pas au seul ciment et béton. De par leurs  
25 propriétés physiques, les polymères de l'invention sont des ingrédients intéressants pour toutes compositions requérant de disperser des charges organiques et/ou minérales, comme, par exemple et de façon non limitative, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions cosmétiques, détergentes ou adoucissantes.

25

30

- écoulement amélioré, dosage plus facile, produit free-flowing, prévention des colmatages des tuyaux d'écoulement, de transport ou d'injection grâce à l'écoulement amélioré
- peu de risques d'inflammation (peu de très fines particules)
- 5 - plus forte densité : meilleure optimisation du conditionnement

\* et manière surprenante, au niveau de leur utilisation :

- reprise en humidité plus lente, ce qui réduit les contraintes de stockage
- vitesse de dissolution plus élevée.

10

Les compositions de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent des charges organiques et/ou minérales et au moins un polymère de structure "peigne" sous forme de billes utilisé comme agent dispersant et/ou stabilisant.

15

L'invention concerne également l'utilisation de polymères de structure "peigne" en tant que plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, plâtres.

20

Le nombre des éventuels domaines d'application des polymères de structure "peigne" est littéralement illimité. L'effet dispersant des polymères de structure "peigne" ne se limite pas au seul ciment et béton. De par leurs propriétés physiques, les polymères de l'invention sont des ingrédients intéressants pour toutes compositions requérant de disperser des charges organiques et/ou minérales, comme, par exemple et de façon non limitative, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions cosmétiques, détergentes ou adoucissantes.

25

30

## EXEMPLES

### 1/ Préparation des polymères de l'invention

- 5 Le procédé de préparation sous forme de billes de polymères par suspension inverse est connu depuis la fin des années 50.

10 Ce procédé nécessite 4 étapes industrielles (polymérisation, distillation, séparation liquide/solide, séchage), au lieu d'une seule nécessaire à l'obtention d'un polymère liquide.

Les polymères " peignes " sous forme de billes sont obtenus par dispersion d'une phase aqueuse dans une phase hydrophobe. L'eau est ensuite enlevée par distillation. Le polymère sec est ensuite filtré et séché.

- 15 Le milieu de dispersion (phase hydrophobe) est constitué d'un solvant insoluble dans la phase aqueuse et d'un agent stabilisant. On peut utiliser la plupart des stabilisants connus des suspensions inverses (par exemples ceux décrits par les brevets US 2,982,749, US 4,158,726, GB 1482515 et GB 1329062).

20 Cette phase hydrophobe est dégazée 30 minutes à l'azote sous agitation (200 rpm), étape seulement nécessaire dans le cas d'une polymérisation en suspension. La phase aqueuse de monomère(s) ou polymère(s) est ensuite dispersée dans la phase hydrophobe.

25 Dans le cas d'une polymérisation en suspension, l'initiateur de polymérisation pourra être, de façon conventionnelle, soit de type azoïque ou similaire (c'est-à-dire. résultant d'une dégradation thermique), soit de type oxydo/réducteur, soit de type photo-initiateur ; il peut également consister en une combinaison  
30 de ces 2 types d'amorceurs.

Il est également possible d'ajouter à la phase aqueuse de monomère(s) ou polymère(s) d'autres composés, organiques ou minéraux, solubles ou dispersibles dans la phase aqueuse avant dispersion de cette même phase  
35 aqueuse dans la phase hydrophobe. Ces composés peuvent être entre autres :

## EXEMPLES

### 1/ Préparation des polymères de l'invention

- 5 Le procédé de préparation sous forme de billes de polymères par suspension inverse est connu depuis la fin des années 50.

Ce procédé nécessite 4 étapes industrielles (polymérisation, distillation, séparation liquide/solide, séchage), au lieu d'une seule nécessaire à  
10 l'obtention d'un polymère liquide.

Les polymères " peignes " sous forme de billes sont obtenus par dispersion d'une phase aqueuse dans une phase hydrophobe. L'eau est ensuite enlevée par distillation. Le polymère sec est ensuite filtré et séché.

- 15 Le milieu de dispersion (phase hydrophobe) est constitué d'un solvant insoluble dans la phase aqueuse et d'un agent stabilisant. On peut utiliser la plupart des stabilisants connus des suspensions inverses (par exemples ceux décrits par les brevets US 2,982,749, US 4,158,726, GB 1482515 et GB 1329062).

20 Cette phase hydrophobe est dégazée 30 minutes à l'azote sous agitation (200 rpm), étape seulement nécessaire dans le cas d'une polymérisation en suspension. La phase aqueuse de monomère(s) ou polymère(s) est ensuite dispersée dans la phase hydrophobe.

25 Dans le cas d'une polymérisation en suspension, l'initiateur de polymérisation pourra être, de façon conventionnelle, soit de type azoïque ou similaire (c'est-à-dire. résultant d'une dégradation thermique), soit de type oxydo/réducteur, soit de type photo-initiateur ; il peut également consister en une combinaison  
30 de ces 2 types d'amorceurs.

Il est également possible d'ajouter à la phase aqueuse de monomère(s) ou polymère(s) d'autres composés, organiques ou minéraux, solubles ou dispersibles dans la phase aqueuse avant dispersion de cette même phase  
35 aqueuse dans la phase hydrophobe. Ces composés peuvent être entre autres :

- des agents antimousses, ester phosphoriques, polymères silicones, alcools alkoxylés, etc...
- des agents retardateurs ou accélérateurs de prise,
- 5 - des agents modifiants la texture, la taille de la bille
- des charges de tout type : craie, bentonite, dioxyde de titane, cendres volantes, silicate d'aluminium, talc, chaux, gypse, kaolin, sulfate de baryum, etc...
- etc...

10

Les billes obtenues sont séparées de la phase hydrophobe par filtration sur tamis avec ou sans étape préalable de déshydratation. Les billes sont ensuite nettoyées de leurs restes de phase hydrophobe par une étape

15 ultime de séchage.

Les billes ainsi obtenues sont de forme sphérique de diamètre compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  avec une distribution classiquement centrée entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ .

20

L'homme de métier saura choisir la meilleure combinaison en fonction de ses connaissances propres et de la présente description.

## 25 2/ Tests comparatifs

### 2a/ Test d'écoulement

Les polymères PBa et PBb ont été préparés selon la technique telle que

30 décrite précédemment et dite de suspension inverse.

PBa : polymère peigne de l'invention (méthacrylate de méthoxy polyethylene glycol / acide acrylique) obtenu sous forme de billes par le procédé tel que décrit précédemment de suspension inverse.

- des agents antimousses, ester phosphoriques, polymères silicones, alcools alkoxylés, etc...
- des agents retardateurs ou accélérateurs de prise,
- 5 - des agents modifiants la texture, la taille de la bille
- des charges de tout type : craie, bentonite, dioxyde de titane, cendres volantes, silicate d'aluminium, talc, chaux, gypse, kaolin, sulfate de baryum, etc...
- etc...

10

Les billes obtenues sont séparées de la phase hydrophobe par filtration sur tamis avec ou sans étape préalable de déshydratation. Les billes sont ensuite nettoyées de leurs restes de phase hydrophobe par une étape

15 ultime de séchage.

Les billes ainsi obtenues sont de forme sphérique de diamètre compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  avec une distribution classiquement centrée entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ .

20

L'homme de métier saura choisir la meilleure combinaison en fonction de ses connaissances propres et de la présente description.

## 25 **2/ Tests comparatifs**

### **2a/ Test d'écoulement**

Les polymères PBa et PBb ont été préparés selon la technique telle que

30 décrite précédemment et dite de suspension inverse.

PBa : polymère peigne de l'invention (méthacrylate de methoxy polyethylene glycol / acide acrylique) obtenu sous forme de billes par le procédé tel que décrit précédemment de suspension inverse.

PBb : polymère peigne de l'invention (polyethylene glycol mono allyl ether / acide maléique) obtenu sous forme de billes par le procédé tel que décrit précédemment de suspension inverse.

5 Les polymères P1, P2 et P3 sont utilisés comme exemples comparatifs.

P1 : polymère peigne (méthacrylate de methoxy polyethylene glycol / acide acrylique) obtenu sous forme de solution aqueuse, tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet Sho 58-74552.

10

P2 : polymère peigne (polyéthylène glycol mono allyl ether / acide maléique) obtenu sous forme de solution aqueuse, tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet EP 0,056,627.

15

Les polymères 1, 2 sont en solution respectivement à des concentrations de 40 et 48 %. Le pH est ajusté à 6

P1SD : polymère P1 obtenu sous forme de poudre par la technique du "spray-drying".

20

P2SD : polymère P2 obtenu sous forme de poudre par la technique du "spray-drying".

25 La chimie et la structure chimique des polymères PBa et PBb correspondent respectivement à celle des polymères P1 et P2.

PBb : polymère peigne de l'invention (polyethylene glycol mono allyl ether / acide maléique) obtenu sous forme de billes par le procédé tel que décrit précédemment de suspension inverse.

5 Les polymères P1, P2 et P3 sont utilisés comme exemples comparatifs.

P1 : polymère peigne (méthacrylate de methoxy polyethylene glycol / acide acrylique) obtenu sous forme de solution aqueuse, tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet Sho 58-74552.

10

P2 : polymère peigne (polyéthylène glycol mono allyl ether / acide maléique) obtenu sous forme de solution aqueuse, tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet EP 0,056,627.

15

Les polymères 1, 2 sont en solution respectivement à des concentrations de 40 et 48 %. Le pH est ajusté à 6

P1SD : polymère P1 obtenu sous forme de poudre par la technique du "spray-drying".

20

P2SD : polymère P2 obtenu sous forme de poudre par la technique du "spray-drying".

25 La chimie et la structure chimique des polymères PBa et PBb correspondent respectivement à celle des polymères P1 et P2.

## Description de la mesure d'écoulement :

Cette mesure est déterminée en mesurant le temps d'écoulement de 50g de poudre dans un entonnoir en inox ayant les dimensions suivantes :

- 5 hauteur 15 cm, diamètre supérieur 11,5 cm, diamètre inférieur 1 cm.

Polymère	Aspect	Écoulement	Divers
P1SD da : 0,45	poudre de couleur beige	ne s'écoule pas librement	poudre collante
P2SD da : 0,43	poudre de couleur beige	ne s'écoule pas librement	poudre collante
PBa (invention) da : 0,72	billes de couleur beige	6 secondes	taille de particules moyenne de 100 microns
PBb (invention) da : 0,70	billes de couleur beige	7 secondes	taille de particules moyenne de 200 microns

(da = densité apparente, obtenue par la mesure de la masse de polymères contenue dans une éprouvette de 100ml après tassement par 10 secousses identiques.)

10

On constate que seuls les polymères de l'invention (i.e. : PBa et PBb), obtenus sous forme de billes, s'écoulent librement.

15 **2b/ Test d'efficacité**

Cet essai a pour but de comparer les qualités dispersantes des polymères peignes en relation avec leur forme physique (poudre spray dryée, billes et liquide).

20

Pour conférer à ces essais une valeur probante, ceux-ci ont été effectués sur une composition représentative (forte proportion en charges minérales) et selon une procédure normative EN 480-1, formulation de mortier ISO, sur

## Description de la mesure d'écoulement :

Cette mesure est déterminée en mesurant le temps d'écoulement de 50g de poudre dans un entonnoir en inox ayant les dimensions suivantes :

- 5 hauteur 15 cm, diamètre supérieur 11,5 cm, diamètre inférieur 1 cm.

Polymère	Aspect	Écoulement	Divers
P1SD da : 0,45	poudre de couleur beige	ne s'écoule pas librement	poudre collante
P2SD da : 0,43	poudre de couleur beige	ne s'écoule pas librement	poudre collante
PBa (invention) da : 0,72	billes de couleur beige	6 secondes	taille de particules moyenne de 100 microns
PBb (invention) da : 0,70	billes de couleur beige	7 secondes	taille de particules moyenne de 200 microns

(da = densité apparente, obtenue par la mesure de la masse de polymères contenue dans une éprouvette de 100ml après tassement par 10 secousses identiques.)

10

On constate que seuls les polymères de l'invention (i.e. : PBa et PBb), obtenus sous forme de billes, s'écoulent librement.

15 **2b/ Test d'efficacité**

Cet essai a pour but de comparer les qualités dispersantes des polymères peignes en relation avec leur forme physique (poudre spray dryée, billes et liquide).

20

Pour conférer à ces essais une valeur probante, ceux-ci ont été effectués sur une composition représentative (forte proportion en charges minérales) et selon une procédure normative EN 480-1, formulation de mortier ISO, sur

laquelle le temps de malaxage nécessaire pour obtenir une efficacité optimale a servi de variable.

a- Matières premières

5

➤ sable normalisé NF EN 196-1      ➤ CPA 52.5 PM (Vicat) ciment

b- Composition du mortier

10	CIMENT (C)	450 g	15	T°C eau	= 21 °C
	SABLE (S)	1350 g		T°C lab	= 20 °C
	EAU (E)	250 g		T°C mortier	= 20 °C
	Superplastifiant	0,22 % en sec / ciment			
	soit 1 g				

laquelle le temps de malaxage nécessaire pour obtenir une efficacité optimale a servi de variable.

a- Matières premières

5

➤ sable normalisé NF EN 196-1

➤ CPA 52.5 PM (Vicat) ciment

b- Composition du mortier

10	CIMENT (C)	450 g	15	T°C eau	= 21 °C
	SABLE (S)	1350 g		T°C lab	= 20 °C
	EAU (E)	250 g		T°C mortier	= 20 °C
	Superplastifiant	0,22 % en sec / ciment			
	soit 1 g				

## Descriptif de la mesure d'étalement :

- L'étalement est mesuré sur une plaque en inox (30 x 30 cm). La valeur est obtenue après remplissage d'un cône (12 x 8 cm) par le mortier qui est ensuite posé sur la plaque et retiré. À l'aide d'une règle, on mesure alors à 3 endroits différents la valeur moyenne du diamètre de la galette formée : plus l'étalement est élevé, plus le polymère est efficace.

Superplastifiant	Étalement avec un temps de malaxage selon la norme EN 480-1 (en mm)	Étalement avec un temps de malaxage divisé par 2 par rapport à la norme EN 480-1 (en mm)	Étalement avec un temps de malaxage divisé par 4 par rapport à la norme EN 480-1 (en mm)
Blanc sans polymère	120	120	120
P1 (liquide)	305	305	305
P2 (liquide)	250	250	250
P1SD (spray dryé)	275	270	260
P2 SD (spray dryé)	230	210	200
PBa (invention)	305	305	305
PBb (invention)	250	250	250

Descriptif de la mesure d'étalement :

- 5 L'étalement est mesuré sur une plaque en inox (30 x 30 cm). La valeur est obtenue après remplissage d'un cône (12 x 8 cm) par le mortier qui est ensuite posé sur la plaque et retiré. À l'aide d'une règle, on mesure alors à 3 endroits différents la valeur moyenne du diamètre de la galette formée : plus l'étalement est élevé, plus le polymère est efficace.

Superplastifiant	Étalement avec un temps de malaxage selon la norme EN 480-1 (en mm)	Étalement avec un temps de malaxage divisé par 2 par rapport à la norme EN 480-1 (en mm)	Étalement avec un temps de malaxage divisé par 4 par rapport à la norme EN 480-1 (en mm)
Blanc sans polymère	120	120	120
P1 (liquide)	305	305	305
P2 (liquide)	250	250	250
P1SD (spray dryé)	275	270	260
P2 SD (spray dryé)	230	210	200
PBa (invention)	305	305	305
PBb (invention)	250	250	250

Les résultats présentés ci-dessus démontrent, de façon inattendue et surprenante, et contrairement à l'autre forme solide commercialement disponible, c'est-à-dire obtenues par la technique de spray drayage, que :

5

- les polymères de l'invention conservent une efficacité non altérée par rapport au polymère sous forme liquide
- même avec un temps de malaxage très court par rapport à la normale (c'est-à-dire ce que préconise la norme EN 480-1), les polymères de

10

l'invention obtenue sous forme de billes présentent une efficacité maximum.

Les résultats présentés ci-dessus démontrent, de façon inattendue et surprenante, et contrairement à l'autre forme solide commercialement disponible, c'est-à-dire obtenues par la technique de spray drayage, que :

5

- les polymères de l'invention conservent une efficacité non altérée par rapport au polymère sous forme liquide
- même avec un temps de malaxage très court par rapport à la normale (c'est-à-dire ce que préconise la norme EN 480-1), les polymères de

10

l'invention obtenue sous forme de billes présentent une efficacité maximum.

## REVENDICATIONS

- 1 Compositions comprenant des charges organiques et/ou minérales et au moins un (co)polymère de structure peigne caractérisé en ce que le polymère peigne est obtenu sous forme de billes ou " beads ".
- 2 Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales présentant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe de type éthylène oxyde et/ou propylène oxyde et/ou alkyle avec des longueurs de 2 à 500 motifs.
- 3 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisées en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales présentant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe avec des longueurs de 5 à 200 motifs.
- 4 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le polymère peigne est un polymère partiellement à base de (méth)acrylate de methoxy polyéthylène glycol et/ou de polyéthylène glycol mono allyl ether.
- 5 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que le polymère peigne est un copolymère à base de (méth)acrylate de methoxy polyéthylène glycol et/ou polyéthylène glycol mono allyl ether et d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou d'acide maléique et/ou de leurs sels.
- 6 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que le polymère peigne est obtenu sous forme de billes ayant une densité apparente supérieure à 0.5, de préférence supérieure à 0.7.

## REVENDICATIONS

- 1 Compositions comprenant des charges organiques et/ou minérales et au moins un (co)polymère de structure peigne caractérisé en ce que le polymère peigne est obtenu sous forme de billes ou " beads ".
- 2 Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales présentant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe de type éthylène oxyde et/ou propylène oxyde et/ou alkyle avec des longueurs de 2 à 500 motifs.
- 3 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisées en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales présentant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe avec des longueurs de 5 à 200 motifs.
- 4 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le polymère peigne est un polymère partiellement à base de (méth)acrylate de methoxy polyéthylène glycol et/ou de polyéthylène glycol mono allyl ether.
- 5 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que le polymère peigne est un copolymère à base de (méth)acrylate de methoxy polyéthylène glycol et/ou polyéthylène glycol mono allyl ether et d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou d'acide maléique et/ou de leurs sels.
- 6 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que le polymère peigne est obtenu sous forme de billes ayant une densité apparente supérieure à 0.5, de préférence supérieure à 0.7.

- 7 Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes en tant  
que qu'agent plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut  
réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique,  
5 telles que les bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres.
- 8 Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes en tant  
que dispersants de charges organiques et/ou minérales, dans des  
compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions  
10 détergentes, adoucissantes ou cosmétiques.
- 9 Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes selon  
les revendications 7 à 8 caractérisée en ce que le polymère peigne  
comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes  
15 latérales comportant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe  
de type éthylène oxyde et/ou propylène oxyde et/ou alkyl avec des  
longueurs de 2 à 500 motifs.
- 10 Bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres, caractérisés en ce qu'ils ont été  
20 fabriqués avec utilisation d'au moins une composition selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 6.

- 7 Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes en tant que qu'agent plastifiant, superplastifiant, agent réducteur d'eau, agent haut réducteur d'eau, dans des compositions comprenant un liant hydraulique, telles que les bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres.
- 8 Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes en tant que dispersants de charges organiques et/ou minérales, dans des compositions telles que des peintures, des enduits, les compositions détergentes, adoucissantes ou cosmétiques.
- 9 Utilisation de polymères de structure peigne sous forme de billes selon les revendications 7 à 8 caractérisée en ce que le polymère peigne comporte une chaîne principale sur laquelle sont fixées des chaînes latérales comportant des motifs de nature hydrophile et/ou hydrophobe de type éthylène oxyde et/ou propylène oxyde et/ou alkyl avec des longueurs de 2 à 500 motifs.
- 10 Bétons, mortiers, laitiers, coulis, plâtres, caractérisés en ce qu'ils ont été fabriqués avec utilisation d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/lem

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° ... / ...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 011 / 210103

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		D2 PAT 1323 FR MFR/bm
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0312428
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Utilisation de polymères de structure "peigne" en billes et compositions ainsi obtenues.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
SNF SA 41, rue Jean Huss 42000 SAINT-ETIENNE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	VILLARD
	Prénoms	Emmanuel
Adresse	Rue	CO/ SNF SA 41, rue Jean Huss
	Code postal et ville	42000 SAINT-ETIENNE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	NARANJO
	Prénoms	Horacio
Adresse	Rue	CO/ SNF SA 41, rue Jean Huss
	Code postal et ville	42000 SAINT-ETIENNE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	LYOT
	Prénoms	Pierre
Adresse	Rue	CO/ SNF SA 41, rue Jean Huss
	Code postal et ville	42000 SAINT-ETIENNE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <del>OU (DES) DEMANDEUR(S)</del> <del>OU DU MANDATAIRE</del> (Nom et qualité du signataire)  le 23 octobre 2003 Michel RICHEBOURG CPI 94-0216		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**